

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-069076

(43)Date of publication of application : 07.03.2003

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/365

(21)Application number : 2001-260742

(71)Applicant : SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD

(22)Date of filing : 30.08.2001

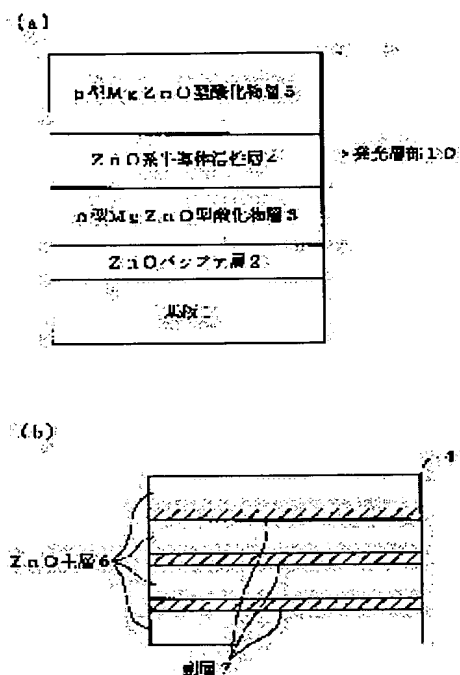
(72)Inventor : ISHIZAKI JUNYA

## (54) ZnO SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a ZnO semiconductor light emitting device of  $\text{MgxZn}1-x\text{O}$  oxide ( $0 \leq x \leq 1$ ) whose active layer can be surely formed with high quality and furthermore a blue light emitting device.

**SOLUTION:** In a double-hetero light emitting layer unit 10, a ZnO semiconductor active layer 4 is formed of ZnO semiconductor which contains ZnO as a main component including Se or Te, by which Se or Te of the same family can be introduced into oxygen-deficient sites in ZnO crystal in a process of forming the active layer 4, and the active layer 4 can be improved in crystallinity. When Te or Se is introduced, light emitted from the active layer 4 is shifted to be longer in wavelength than an active layer formed of ZnO whose band gap energy is located on the side of light shorter in wavelength than blue light, which can be contributed to the realization of a blue light emitting device of high luminous efficiency.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-69076  
(P2003-69076A)

(43) 公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>H 0 1 L 33/00  
21/365

識別記号

F I

H 0 1 L 33/00  
21/365

データベース(参考)

D 5 F 0 4 1  
5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-260742(P2001-260742)

(22) 出願日 平成13年8月30日(2001.8.30)

(71) 出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72) 発明者 石崎 順也

群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信越半  
導体株式会社半導体磯部研究所内

(74) 代理人 100095751

弁理士 菅原 正倫

最終頁に続く

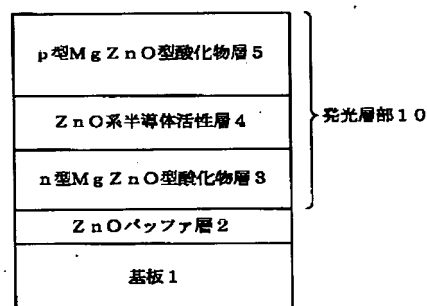
(54) 【発明の名称】 ZnO系半導体発光素子

## (57) 【要約】

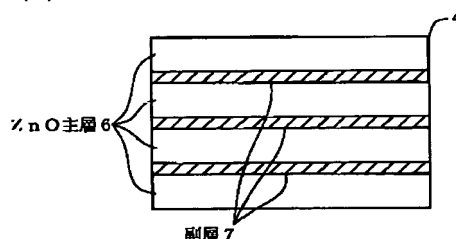
【課題】  $Mg_x Zn_{1-x}$  O型酸化物 ( $0 \leq x \leq 1$ ) よりなるZnO系半導体発光素子において、活性層を高品質にて確実に形成でき、ひいては高性能で安価な青色発光型の発光素子を提供する。

【解決手段】 ダブルヘテロ型の発光層部10において、ZnO系半導体活性層4を、SeもしくはTeを含むZnOを主体としたZnO系半導体より形成することで、活性層4の形成過程におけるZnO結晶の酸素欠損したサイトに同族であるSeもしくはTeを導入することが可能となり、活性層4の結晶性を向上させることができる。また、SeもしくはTeを導入することで、バンドギャップエネルギーが青色より短波長側に位置するZnOより活性層を形成した場合に比べて、活性層4より得られる発光波長を長波長側にシフトさせることができるので、高発光効率の青色発光型発光素子の実現に寄与することになる。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光層部がダブルヘテロ構造を有するとともに、活性層およびクラッド層よりなる前記ダブルヘテロ構造において、前記活性層は、II族元素をZnとし、VI族元素をOと、SeまたはTeとしたII-VI族化合物半導体より形成され、他方、前記クラッド層は、 $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）型酸化物より形成されてなることを特徴とするZnO系半導体発光素子。

【請求項2】 前記活性層は、ZnOより形成される主層中に、ZnSeもしくはZnTeより形成される副層が、層厚方向に分散して介挿されてなる多層構造とされることを特徴とする請求項1記載のZnO系半導体発光素子。

【請求項3】 前記副層は、前記活性層の一分子層以下の領域幅であることを特徴とする請求項2記載のZnO系半導体発光素子。

【請求項4】 前記クラッド層は、ZnOより形成されてなることを特徴とする請求項1記載のZnO系半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【本発明の属する技術分野】本発明はZnO系半導体発光素子、特に青色光の発光に適したZnO系半導体発光素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、青色発光が可能な発光素子に対する研究・開発は盛んに行なわれてきたが、最近になり、AlGaInN系材料を用いた青色発光素子が実現している。しかしながら、AlGaInN系材料は比較的希少な金属であるGaとInとが主成分となるため、コストアップが避けがたく、産業上における製品化のコスト削減の観点からは困難が伴うこととなる。そこで、AlGaInN系材料以外において、安価な $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ $0 \leq x \leq 1$ ：以下、単にMgZnOとも記する）型酸化物を発光層部に用いた二次元アレー面型発光装置（特開平11-168262号公報）もしくは、サファイア基板上に、MgZnO型酸化物をヘテロエピタキシャル成長させた発光素子（特開2001-44500号公報）が提案されている。このような状況下において、短波長発光が可能で、生産コストを抑えることができるMgZnO型酸化物は、短波長半導体レーザ、高輝度青色LEDあるいは紫外線発光素子などの高効率発光素子の材料として開発が進められている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記 $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ $0 \leq x \leq 1$ ）型酸化物は、ZnO（酸化亜鉛）に対するMgO（酸化マグネシウム）の混晶比xの増加に伴い、バンドギャップエネルギーは増加する。そのため、通常、発光効率の向上を図るために、MgZnO型酸化

物よりなるZnO系半導体発光素子をダブルヘテロ構造より組む場合、活性層に注入されるキャリアの閉じ込め効果をより機能させる観点から、活性層はZnOより構成されている。しかしながら、MgZnO型酸化物より構成されるZnO系半導体発光素子の製造は、MOVPE（Metal Organic Vapour Phase Epitaxy）法もしくはMBE（Molecular Beam Epitaxy）法が用いられるが、その製造過程においてMgZnO型酸化物の酸素欠損が顕著であるために、ZnOよりなる活性層の結晶性低下を招き、結果として、活性層より得られる発光波長の半値全幅が広がり、かつ発光強度が低下するため、目的とする特定波長の発光効率を抑制することとなる。

【0004】本発明の課題は、 $Mg_x Zn_{1-x}O$ 型酸化物よりなるZnO系半導体発光素子において、活性層を高品質にて確実に形成でき、ひいては高性能で安価な青色発光型の発光素子を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するための本発明のZnO系半導体発光素子は、発光層部がダブルヘテロ構造を有するとともに、活性層およびクラッド層よりなる前記ダブルヘテロ構造において、前記活性層は、II族元素をZnとし、VI族元素をOと、SeまたはTeとしたII-VI族化合物半導体より形成され、他方、前記クラッド層は、 $Mg_x Zn_{1-x}O$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ ）型酸化物より形成されてなることを特徴とする。

【0006】MgZnO型酸化物よりなるダブルヘテロ型ZnO系半導体発光素子において、ZnOより活性層を構成した場合、ZnOのバンドギャップエネルギーが3.25eVであるため、発光色は紫色に近いものとなる。そこで、青色発光に適したバンドギャップエネルギーとするためには、ZnO活性層に対して不純物を添加し、不純物準位を形成させるか、ZnOよりバンドギャップエネルギーの低いZnOを主体とする混晶化合物半導体より活性層を構成する必要がある。

【0007】高発光効率の青色発光を得るためには、活性層の上記構成条件を備え、かつ活性層の結晶性を安定させる必要がある。ZnOを主体としたZnO系半導体よりなる活性層の結晶性を安定させるためには、MOVPE法もしくはMBE法にて、ZnO系半導体をエピタキシャル成長させて活性層を積層させる際に、酸素欠損をいかに抑制するかが問題となる。図2は、MgZnO型酸化物の結晶構造を示すもので、いわゆるウルツ鉱型構造を有する。該構造では、酸素原子層と金属原子（ZnイオンまたはMgイオン）層とがc軸方向に交互に積層される形となっており、図3に示すように、c軸が層厚方向に沿うように形成される。酸素イオンが欠落して空孔を生ずることで酸素欠損が発生する。

【0008】しかしながら本発明においては、活性層を、II族元素をZn（亜鉛）とし、VI族元素をO

(酸素)と、Se(セレン)またはTe(テルル)としたⅠⅠ-Ⅵ族化合物半導体(上記ZnO系半導体)より形成されるので、酸素欠損したサイトに同族である、SeまたはTeを導入することが可能となる。また、導入されたSeもしくはTeが不純物として働いた場合は、Zn-Se対もしくは、Zn-Te対がZnOより深い準位に不純物準位を形成すると考えられるので、ZnO系半導体よりなる活性層より高効率な青色発光を可能とする。

【0009】また、本発明のZnO系半導体より形成される活性層において、酸素欠損したサイトに導入されるSeもしくはTeが不純物としてではなく、ZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶といった結晶を組んだ場合、ZnOSe結晶およびZnOTe結晶ともに、ZnO結晶に比べてバンドギャップエネルギーを下げることで、活性層より高効率な青色発光を可能とする。また、上述した、不純物準位を経由して発光させる場合は、不純物準位を形成するZn-Se対もしくはZn-Te対の生成に限度があり、その時点で発光効率の向上は飽和することになるが、ZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶が形成するバンドを経由して発光させる場合、さらに発光効率の向上が可能となる。

【0010】上記したSeもしくはTeを含むZnO系半導体より形成される活性層を、該活性層よりバンドギャップエネルギーの大きな $Mg_x Zn_{1-x} O$  ( $0 \leq x \leq 1$ )型酸化物より形成されるクラッド層で挟み込む形にて本発明のダブルヘテロ構造はなる。 $Mg_x Zn_{1-x} O$  ( $0 \leq x \leq 1$ )型酸化物は、MgO混晶比xの増加に伴い、バンドギャップエネルギーとともに絶縁性も大きくなる。そのため、MgO混晶比xが大きくなると、クラッド層に有効なキャリア数をドーピングすることが困難となり、特にZnOがノンドープでn型であるために、p型キャリアをドーピングする必要があるp型クラッド層では困難となる。しかしながら、従来、ZnOより活性層を形成していたのに対して、本発明では、上述したようにZnOよりバンドギャップエネルギーが低い、SeもしくはTeを含むZnO系半導体より活性層は形成されるので、クラッド層を、ZnOもしくはMgO混晶比xを低く抑えた $Mg_x Zn_{1-x} O$ 型酸化物より構成することが可能となる。結果、クラッド層に有効なキャリア数をドーピングすることを可能にするとともに、活性層に有効なキャリア数を注入することができ、ひいては発光効率の向上を可能とする。

【0011】活性層がZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶よりなる場合、ZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶は、Oに対するSe、Teの比率が大きくなるに従い、そのバンドギャップエネルギーは小さくなるので、活性層における発光波長は短くなることになる。青色発光に適したバンドギャップエネルギーは、2.52～3.15eVの範囲であり、例えば、ZnOSe結晶

におけるOとSeの比率を61:39に、ZnOTe結晶におけるOとTeの比率を81:19にすることで、ともに青色発光に適した最大のバンドギャップエネルギー3.15eVとすることができる。ZnOのバンドギャップエネルギーは、3.25eVであるので、活性層におけるキャリア閉じ込め効果を抑制することなく、ZnOよりクラッド層を構成することが可能となる。このように、ZnOよりクラッド層を構成することで、クラッド層および活性層をZnO主体とすることができ、製造時における作業効率を高めることが可能になるばかりではなく、余分なMgを使用することがなくなりコスト削減に寄与することとなる。

【0012】また、上記した青色発光のみならず、活性層を構成するZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶における、Oに対するSe、Teの比率を調整することで、青色よりさらに長波長領域の青緑色もしくは緑色の発光に適したバンドギャップエネルギーとすることも可能である。この場合、活性層におけるバンドギャップエネルギーは、青色発光に適したバンドギャップエネルギーに比べ小さくなるので、クラッド層はZnOより構成することができる。

【0013】次に本発明のZnO系半導体発光素子における活性層は、ZnOより形成される主層中に、ZnSeもしくはZnTeより形成される副層が、層厚方向に分散してなる多層構造とされることを特徴とする。

【0014】ZnO系半導体をエピタキシャル成長させて活性層を形成する際、その結晶性は酸素欠損をいかに抑えるかに起因し、酸素欠損したサイトに同族であるSeもしくはTeを導入することで、活性層の結晶性が高められ、かつ活性層における発光波長が長波長側にシフトする効果について上記した。上記活性層は、例えば、SeもしくはTeを含むZnO系半導体よりなる単層として構成されるが、これを本発明の第一として、第二としては、活性層をZnOより形成される主層中に、例えば、活性層の1分子層以下の領域幅で、ZnSeもしくはZnTeが副層として介挿された多層構造として形成させる。このように形成される副層はδドーピング層として機能し、SeもしくはTeを層厚方向に局在化させることが可能となるので、酸素欠損したサイトにSeもしくはTeを導入させる効果を一層顕著にすることができる。結果、最近接に位置するZnとの結合性が高められ、Zn-Se対もしくはZn-Te対の形成、またはZnOSe結晶もしくはZnOTe結晶の形成確率が高められることになる。さらに、酸素の欠損サイトに導入されず、ZnSeもしくはZnTeといった異種結晶相が形成されることを抑制することで、非整合の異相界面や転位等による非発光中心の発生を抑えることが可能となる。また、副層を活性層の一分子層より小さい被膜率とした場合、SeもしくはTeが酸素欠損サイトに導入されず、不純物として析出することを抑制することがで

.

学ビームエピタキシ (CBE (Chemical Beam Epitaxy)) を概念として含む。

【0023】図1 (b) に示すZnO主層6は、上記と同様のエピタキシャル成長法にて形成することができる。一方、活性層4の一分子層以下の領域幅に調整する必要があるZnSeもしくはZnTeよりなる副層7は、ALE (Atomic Layer Epitaxy) 法により、副層7の主原料となるZn源ガスと、SもしくはSe源ガスとを交互に供給することで、形成することができる。また、供給源ガスの流量を調整することで、副層7の被膜率を1より小さくすることができる。

【0024】各層の主原料としては次のようなものを用いることができる：・酸素成分源ガス：酸素ガスを用いることもできるが、酸化性化合物ガスの形で供給することが、後述する有機金属との過度の反応を抑制する観点において望ましい。具体的には、 $N_2O$ 、NO、 $NO_2$ 、COなど。本実施形態では、 $N_2O$  (亜酸化窒素) を用いている。

Se源ガス： $H_2Se$  など。

Te源ガス： $H_2Te$  など。

・Zn源 (金属成分源) ガス：ジメチル亜鉛 (DMZn) ジエチル亜鉛 (DEZn) など。

・Mg源 (金属成分源) ガス：ビスシクロペンタジエニルマグネシウム ( $Cp_2Mg$ ) など。

【0025】p型ドーパントとして、Al、Ga及びInの1種又は2種以上を、Nとの共添加により良好なp型ドーパントとして機能させることができる。ドーパントガスとしては以下のようなものを使用できる：

・Al源ガス：トリメチルアルミニウム (TMA1) トリエチルアルミニウム (TEAl) など；

・Ga源ガス：トリメチルガリウム (TMGa) トリエチルガリウム (TEGa) など；

・In源ガス：トリメチルインジウム (TMIn) トリエチルインジウム (TEIn) など。

p型ドーパントとして金属元素 (Ga) とともにNが使用される場合、p型MgZnO層の気相成長を行なう際にN源となる気体をGa源となる有機金属ガスとともに供給するようにする。例えば、本実施例の場合、酸素成分源として使用する $N_2O$ がN源としても機能する形となる。

【0026】n型ドーパントとして、Al、Ga及びInの1種又は2種以上を添加することによりn型キャリアをドーピングすることができる。ドーパントガスとしては、上記同様なものが使用できる。

【0027】MgZnO型酸化物は真空雰囲気中での気相成長時に、酸素欠損が非常に生じやすく、導電型が必然的にn型となる傾向がある。そこで、図1におけるn型MgZnO層3の成長に際しては酸素欠損を積極的に生じさせてn型とする方法をとることも可能で、活性層4及びp型MgZnO層5を成長する場合よりも酸素雰

囲気圧力を下げる (例えば10 torr未満とする) ことが有効である。また、同時にn型ドーパントを導入する形で層成長を行なうことにより積極的にn型キャリアをドーピングすることも可能である。あるいは、供給原料のII族とVI族との比 (供給II/VI比) を大きくしても良い。

【0028】他方、活性層4及びp型MgZnO層5を成長させる場合、10 torr ( $9.8 \times 10^4$  Pa) 以上の圧力を有した酸素雰囲気下で行なうことにより、成膜中の酸素欠損発生をより効果的に抑制でき、良好な特性の活性層4あるいはp型MgZnO層5を得ることができる。この場合、より望ましくは、酸素分圧 ( $O_2$  以外の酸素含有分子も、含有される酸素を $O_2$  に換算して組み入れるものとする) が10 torr ( $9.8 \times 10^4$  Pa) 以上とするのがよい。さらに、p型MgZnO層5を成長させる場合、p型MgZnO層5の主原料となるガス流量を間欠的に中断させ、酸化を促進することで酸素欠損発生をさらに抑制することができる。また、本発明においては、活性層4は、酸素欠損したサイトに同族であるSeもしくはTeを導入することができるので、酸素欠損発生による活性層4の結晶性低下をさらに抑制することができる。

【0029】以上のようにして発光層部10の成長が終了すれば、基板1側をラッピング、そしてエッチングした後、図4の模式図に示すように、Inよりなるp型電極11、Auよりなるn型電極12を形成するとともに、ダイシング工程を経て、各々電極にAl配線を施すことによりZnO系半導体発光素子を得ることができる。光取出しは、主としてp型MgZnO層5側から行うことになる。図4では、p型電極11の形成領域からは光取出しができないため、図5に示すように活性層4及びp型MgZnO層5の一部をフォトリソグラフィ等により一部除去して、インジウム・スズ酸化物 (ITO) 等からなる透明電極23を形成する一方、残余のp型MgZnO層5上には金属電極22を形成し、その後、サファイア基板21とともにダイシングすればZnO系半導体発光素子が得られる。この場合、光取出しは、主として透明なサファイア基板10側から行なうことになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のZnO系半導体発光素子の一実施形態を示す積層構造断面図

【図2】MgZnO型酸化物の結晶構造を示す模式図。

【図3】MgZnO型酸化物層の金属イオンと酸素イオンとの配列形態を示す模式図。

【図4】本発明のZnO系半導体発光素子の一電極形成形態を示す積層構造断面図。

【図5】図4に続く一電極形成形態を示す積層構造断面図。

【符号の説明】

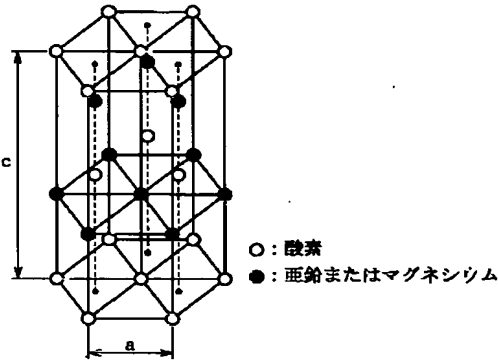
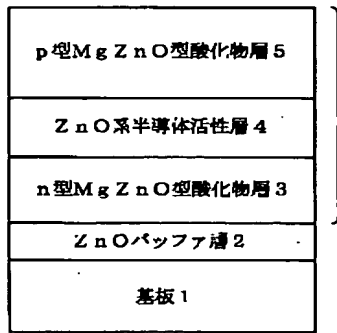
- 3 n型MgZnO型酸化物層  
 4 ZnO系半導体活性層  
 5 p型MgZnO型酸化物層

- 6 ZnO主層  
 7 副層  
 10 発光層部

【図1】

【図2】

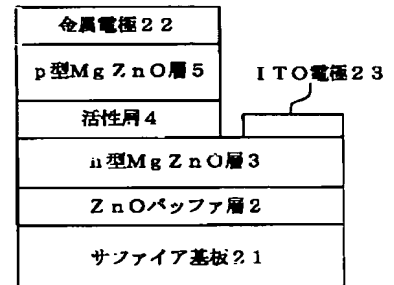
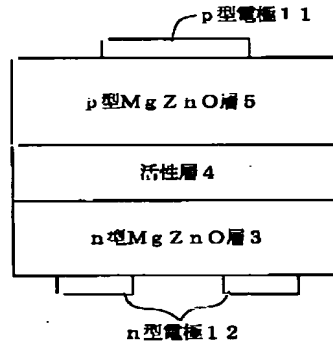
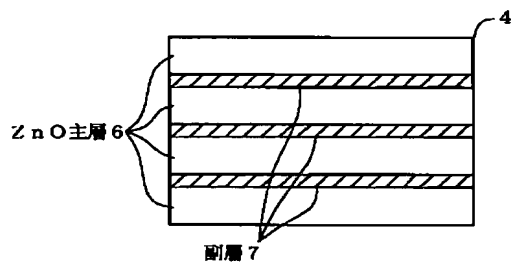
(a)



【図4】

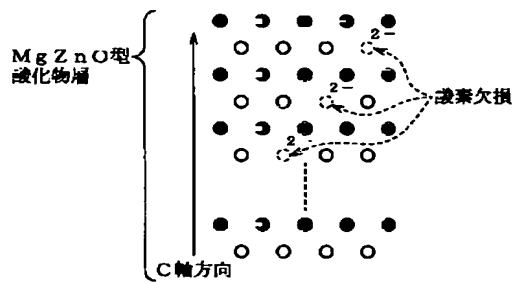
【図5】

(b)



【図3】

n型電極12





フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 AA04 CA04 CA41 CA43 CA46  
CA65 CA66 CA74 CA76 CA77  
CA82 CA83 CA88  
5F045 AA04 AA05 AA15 AB22 AC01  
AC08 AC09 AC11 AF02 AF03  
AF06 AF07 AF09 AF13 BB08  
BB12 CA11 DA53 DA63

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**